

(13)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 518 057 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **92107861.4**

(51) Int. Cl.⁵: **C08G 77/04, C08G 77/20,
C08F 255/02, C08L 43/04,
C08K 5/54**

(22) Anmeldetag: **11.05.92**

(30) Priorität: **08.06.91 DE 4118921
13.11.91 DE 4137278**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.12.92 Patentblatt 92/51

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL PT SE

(71) Anmelder: **HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT
Patentabteilung / PB 15 - Postfach 13 20
W-4370 Marl 1(DE)**

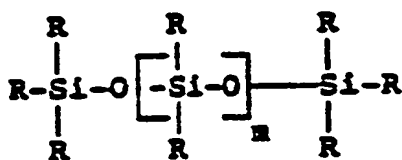
(72) Erfinder: **Horn, Michael, Dr.
Neumarkterstrasse 1
W-7888 Rheinfelden(DE)
Erfinder: Kötzsch, Hans-Joachim, Dr.
Fécampung 28
W-7888 Rheinfelden(DE)**

(54) **Gemische kettenförmiger und cyclischer Siloxan-Oligomerer, Verfahren zu deren Herstellung sowie ihre Verwendung.**

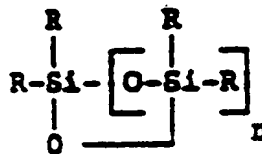
(57) Es werden Gemische von Siloxan-Oligomeren mit einem Oligomerisierungsgrad von 0 bis 8 beschrieben, die pro Silicium-Atom höchstens einen Vinyl-Substituenten tragen, sowie Methoxy- und/oder Ethoxy-Gruppen, wobei das Molverhältnis von Vinyl- zu Alkoxy-Gruppen 1 : 1 bis 1 : 8 beträgt, und außerdem gegebenenfalls Alkyl-Substituenten mit 1 bis 18 C-Atomen, wobei das Molverhältnis von Vinyl- zu Alkyl-Gruppen 1 : 0 bis ebenfalls 1 : 8 beträgt. Deren Herstellung erfolgt durch Hydrolyse oder Cohydrolyse von Vinyltrialkoxysilanen und gegebenenfalls Tetraalkoxy- und Alkyltrialkoxysilanen in alkoholischer Lösung in Gegenwart saurer Katalysatoren mit einer auf den Oligomerisierungsgrad berechneten Menge Wasser und anschließender Entfernung des Katalysators sowie der freien Alkohole. Die Gemische dienen als Vernetzer für thermoplastische Polyolefine.

EP 0 518 057 A1

Gegenstand der Erfindung sind Gemische kettenförmiger und cyclischer Siloxane bzw. Siloxan-Oligomerer der allgemeinen Formeln I und II,



I



II

in denen m eine ganze Zahl von 0 bis 8, n eine ganze Zahl von 2 bis 8 bedeutet, die Substituenten R aus Vinyl-Gruppen, Methoxy- und/oder Ethoxy-Gruppen und/oder gegebenenfalls Alkyl-, Isoalkyl- oder Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 18 C-Atomen bestehen, wobei pro Silicium-Atom höchstens ein Vinyl-Substituent auftritt, das Molverhältnis von Vinyl- zu Alkoxy-Substituenten 1 : 1 bis 1 : 8 und das Molverhältnis von Vinyl- zu Alkyl-Substituenten 1 : 0 bis 1 : 8 beträgt.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der genannten Gemische durch gezielte, sauer katalysierte Hydrolyse sowie die Verwendung dieser Gemische als Vernetzungsmittel für thermoplastische Polyolefine.

Es ist bekannt, für die Herstellung hochwertiger Kabelisoliermassen eingesetztes Hochdruckpolyethylen mit Vinyltrimethoxysilan zu vernetzen. Dieses Verfahren hat den besonderen Nachteil der hohen Flüchtigkeit des Vinyltrimethoxysilans, so daß bei der Verarbeitung hohe Verluste auftreten, die sich umweltbelastend auswirken und wegen der Toxizität des Vinyltrimethoxysilans auch ein Sicherheitsrisiko darstellen. Andererseits werden durch die Flüchtigkeit des Vinyltrimethoxysilans bei der Verarbeitung unwillkommene Qualitätsschwankungen im Vernetzungsprodukt hinsichtlich der dielektrischen Eigenschaften und der von der Vernetzungsdichte und -homogenität abhängigen mechanischen Werte verursacht. Es ist daher auch schon versucht worden, anstatt des Vinyltrimethoxysilans das Vinyl-tris-2-methoxyethoxysilan einzusetzen, wobei teilweise bessere Ergebnisse erzielt wurden. Von ganz besonderem Nachteil hierbei ist jedoch die extreme Giftigkeit des bei der Vernetzungsreaktion entstehenden 2-Methoxyethanols. Es wird daher angestrebt, dieses Vernetzungsverfahren wegen zu hoher langzeittoxikologischer Risiken aufzugeben. Darüber hinaus stellt die elektrotechnische Industrie an die vernetzten Kabelisoliermassen höhere Anforderungen hinsichtlich dielektrischer, thermischer und mechanischer Eigenschaften als bisher realisiert werden konnten.

Die Vernetzung von Niederdruckpolyethylen ist für eine Reihe von Anwendungszwecken, die insbesondere eine höhere thermische Anforderung stellen (z. B. Rohre für Warmwasser), zur Verbesserung der Formstabilität wichtig. Es gab dafür aber bisher noch keine praktikable Lösung.

Es bestand daher das Problem, vernetzende Stoffe aufzufinden, die die geschilderten Nachteile nicht zeigen und die physikalischen Eigenschaften der Werkstoffe in der erwünschten Weise verbessern.

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen zu dieser Problemstellung zeigten, daß die erfindungsgemäßen Gemische kettenförmiger und cyclischer Siloxane bzw. Siloxan-Oligomerer der allgemeinen Formeln I und II das Problem in einfacher und fortschrittlicher Weise lösen: sie verbessern die physikalischen Werkstoffeigenschaften überraschend selbst bei wesentlich geringeren Einsatzkonzentrationen als bisher erforderlich, erlauben sauberes und verlustfreies Arbeiten und mindern die toxikologischen Risiken erheblich. Als Siloxane werden hierbei die Verbindungen der allgemeinen Formel I für m = 0 bezeichnet. Die erfindungsgemäßen Gemische sind bisher nicht bekannt.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Gemische erfolgt aus Vinyltrialkoxysilanen, gegebenenfalls im Gemisch mit Alkyltrialkoxysilanen und/oder Tetraalkoxysilanen durch Hydrolyse bzw. Cöhydrolyse in Lösung des den Alkoxy-Gruppen entsprechenden Alkohols mit einer auf den erforderlichen Oligomerisierungsgrad berechneten Menge Wasser unter saurer Katalyse mit Chlorwasserstoff als Katalysator und anschließender Abtrennung des freien Alkohols und des Katalysators, z. B. mit üblichen destillativen Methoden, sowie gegebenenfalls destillative Aufarbeitung der Produkte.

Als Vinyltrialkoxysilane werden Vinyltrimethoxysilan oder Vinyltriethoxysilan eingesetzt. Erfindungsgemäß eingesetzte Alkyltrialkoxysilane sind beispielsweise

Ethyltriethoxysilan,
Propyltrimethoxysilan,
Isobutyltrimethoxysilan,
Cyclohexyltriethoxysilan,

Cyclopentyltrimethoxysilan,
 Octyltrimethoxysilan,
 Dodecyltrimethoxysilan,
 Tetradecyltrimethoxysilan,
 5 Octadecyltrimethoxysilan.

Als Tetraalkoxysilane werden Tetramethoxy- oder Tetraethoxysilan eingesetzt.

Die Silane werden im gewünschten Verhältnis, vorzugsweise bei Raumtemperatur, vorgemischt, mit der 0,2- bis 8fachen Gewichtsmenge Alkohol (die die auf den gewünschten Oligomerisierungsgrad berechnete Wassermenge sowie Chlorwasserstoff als sauren Katalysator enthält) verdünnt und bei 20 bis 80 °C
 10 auskondensiert. Vorzugsweise beträgt die HCl-Konzentration im Wasser/Alkohol-Gemisch 3 bis 3 000 ppm. Nach Beendigung der Kondensation werden die freien Alkohole und der Chlorwasserstoff destillativ abgezogen. Im Reaktor verbleiben die neutralen Gemische der kettenförmigen und cyclischen Siloxane bzw. Siloxan-Oligomeren der allgemeinen Formeln I und II, die in der Regel nicht weiter gereinigt werden müssen, sondern sofort als Vernetzungsmittel einsetzbar sind.

15 Zur Verwendung als Vernetzungsmittel für Kabelmassen werden die entsprechend da vorstehenden Absatz hergestellten erfindungsgemäßen Gemische in an sich bekannter Weise mit Hilfe von Peroxiden auf thermoplastische Polyolefine aufgefropft und die resultierenden Pfropfpolymerisate hydrolytisch vernetzt. Die Werkstoffeigenschaften der so erhaltenen Produkte sind den nach herkömmlichen Methoden erzielten Ergebnissen überlegen.

20 Die Erfindung wird nachfolgend anhand der Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Herstellung eines Cokondensats aus Vinyltrimethoxysilan und Methyltrimethoxysilan mit einem Molverhältnis Vinyl- : Methoxy-Gruppen von ca. 1 : 3 und dessen Verwendung zur Polyethylen-Vernetzung

a) Herstellung des Cokondensats:

In einem Rührreaktor mit Destillationseinrichtung und Vakuumschluß wurden bei bis zu 20 °C 74 kg Vinyltrimethoxysilan und 44,2 kg Methyltrimethoxysilan vermischt. Das Gemisch wurde mit einer 2 400
 30 ppm Chlorwasserstoff enthaltenden Lösung von 9,28 kg destilliertem Wasser in 61,9 kg Methanol versetzt. Die Temperatur stieg innerhalb von 31 Minuten auf 38 °C. Nach insgesamt 16 Stunden wurde das gesamte Methanol (ca. 85 kg) samt HCl-Gehalt bei ca. 300 mbar innerhalb ca. 3 Stunden vollständig abdestilliert. Danach wurde das Oligomerengemisch bis zu einem Druck von ca. 1 mbar in dem Siedeintervall zwischen 48 °C und 92 °C nahezu rückstandsfrei destilliert (Ausbeute ca. 93 kg). Der
 35 Siedepunkt des Produkts unter Normaldruck lag bei ca. 214 °C.

b) Anwendung zur Vernetzung von Polyethylen:

100 Gewichtsteile (T) Hochdruckpolyethylen wurden zusammen mit 2 T Oligomer-Produkt (aus Beispiel 1 a) und 0,2 T Dicumylperoxid bei 182 °C plastifiziert und nach Einarbeitung von 0,05 T Dibutylzinndilaurat zu Normprüfkörpern extrudiert, die 24 Stunden lang durch Wasserbehandlung bei 95 °C vernetzt
 40 wurden.

Vernetzungsgrad: Gelfraktion \approx 100 % (keine löslichen Bestandteile mehr extrahierbar).

Dielektrische Eigenschaften	Prüfung	
	trocken bei Raumtemperatur	nach 14 h/90 °C Wasserlagerung
Spez. Widerstand (Ω cm)	$37,6 \times 10^{14}$	$31,7 \times 10^{14}$
Dielekt. Verlustfaktor ($\tan \delta$)	$6,5 \times 10^{-3}$	$7,1 \times 10^{-3}$
Dielektrizitätszahl	3,06	3,1

50 Aus den Werten geht hervor, daß das mit dem erfindungsgemäßen Gemisch vernetzte Polyethylen auch nach Wasserlagerung bei erhöhter Temperatur sehr gute Werte aufweist.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

55 100 Gewichtsteile (T) Hochdruckpolyethylen wurden zusammen mit 5 T Vinyltrimethoxysilan, 0,2 T Dicumylperoxid und 0,05 T Dibutylzinndilaurat bei 180 °C plastifiziert und zu Normprüfkörpern extrudiert, die in 24 Stunden bei 95 °C durch Wasserbehandlung vernetzt wurden.

EP 0 518 057 A1

Vernetzungsgrad: Gelfraktion ca. 72 % (ca. 28 % lösliche Bestandteile extrahierbar).

Dielektrische Eigenschaften	Prüfung	
	trocken bei Raumtemperatur	nach 14 h/90 °C Wasserlagerung
Spez. Widerstand (Ω cm)	$8,4 \times 10^{14}$	$3,48 \times 10^{14}$
Dielektr. Verlustfaktor ($\tan \delta$)	$28,7 \times 10^{-3}$	$78,7 \times 10^{-3}$
Dielektrizitätszahl	3,4	4,9

Der Vernetzungsgrad des Polyethylens in diesem Vergleichsbeispiel ist unvollständig. Die dielektrischen Eigenschaften nach Wasserlagerung sind erheblich schlechter als die entsprechenden Werte trocken bei Raumtemperatur.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

100 Gewichtsteile (T) Hochdruckpolyethylen wurden zusammen mit 2 T Vinyl-tris-(2-Methoxyethoxy)-silan, 0,2 T Dicumylperoxid und 0,05 T Dibutylzinndilaurat bei 183 °C plastifiziert und zu Normprüfkörpern extrudiert, die 24 Stunden bei 95 °C durch Wasserbehandlung vernetzt wurden.

Vernetzungsgrad: Gelfraktion ca. 82 bis 83 % (ca. 17 % lösliche Bestandteile extrahierbar).

Dielektrische Eigenschaften	Prüfung	
	trocken bei Raumtemperatur	nach 14 h/90 °C Wasserlagerung
Spez. Widerstand (Ω cm)	$12,1 \times 10^{14}$	$8,01 \times 10^{14}$
Dielektr. Verlustfaktor ($\tan \delta$)	$8,9 \times 10^{-3}$	$12,4 \times 10^{-3}$
Dielektrizitätszahl	3,23	3,55

Auch hier sind nach Wasserlagerung die dielektrischen Eigenschaften merklich ungünstiger als vorher.

Beispiel 4

Herstellung eines Cokondensats aus Vinyltriethoxysilan, Octyltriethoxysilan und Tetraethoxysilan mit einem Molverhältnis von Vinyl- : Ethoxy-Gruppen von ca. 1 : 3,7 und dessen Verwendung zur Polyethylen-Vernetzung

a) Herstellung des Cokondensats:

In einem Rührreaktor mit Destillationseinrichtung und Vakuumanschluß wurden bei 20 °C 57 kg Vinyltriethoxysilan, 12,5 kg Tetraethoxysilan und 41,4 kg Octyltriethoxysilan vermischt und das Gemisch mit einer 1 700 ppm Chlorwasserstoff enthaltenden Lösung von 11,61 kg destilliertem Wasser in 51,4 kg Ethanol versetzt. Die Temperatur stieg innerhalb von 53 Minuten auf 34 °C. Nach insgesamt 18 Stunden wurde das gesamte Ethanol (ca. 81 kg) samt HCl-Gehalt bei ca. 200 mbar und gegen Ende bei ca. 160 °C Blasentemperatur und vollem Vakuum (ca. 1 mbar) innerhalb 2 bis 3 Stunden vollständig abgezogen.

Es wurden ca. 92 kg nichtflüchtiges Oligomergemisch erhalten.

b) Anwendung zur Vernetzung von Polyethylen:

100 Gewichtsteile (T) Niederdruckpolyethylen hoher Dichte wurden zusammen mit 3 T Oligomer-Produkt (aus Beispiel 4 a) und 0,2 T Ditiertärbutylperoxid bei 239 °C plastifiziert. Die homogene Polymerschmelze wurde nach Einarbeitung von 0,05 T Dibutylzinndilaurat zu Prüfkörpern extrudiert, die 24 Stunden durch Wasserbehandlung bei 95 °C vernetzt wurden.

Vernetzungsgrad: Gelfraktion \approx 100 % (keine löslichen Bestandteile extrahierbar).

Das mit da erfindungsgemäßen Gemisch vernetzte Polyethylen wies einen praktisch vollständigen Vernetzungsgrad auf. Die dielektrischen Werte wurden nicht gemessen.

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel)

100 Gewichtsteile (T) Niederdruckpolyethylen hoher Dichte wurden mit 5 T Vinyltrimethoxysilan, 0,2 T Dicumylperoxid und 0,05 T Dibutylzinndilaurat bei 236 °C plastifiziert, wobei Stippenbildung eintrat. Die

extrudierten Prüfkörper waren inhomogen und enthielten Stippen und "Fischaugen".

Vernetzungsgrad: Gelfraktion ca. 16 %.

Der Vernetzungsgrad des Polyethylens war unvollständig. Die dielektrischen Werte wurden nicht bestimmt.

Beispiel 6

Herstellung eines Kondensats aus Vinyltrimethoxysilan mit einem Molverhältnis von Vinyl- : Methoxy-Gruppen von ca. 1 : 1,75 und dessen Verwendung zur Polyethylen-Vernetzung

a) Herstellung des Kondensats:

In einem Rührreaktor mit Destillationseinrichtung und Vakuumschluß werden bei 20 °C 44,4 kg Vinyltrimethoxysilan mit einer 1 100 ppm Chlorwasserstoff enthaltenden Lösung von 3,38 kg Wasser in 22,5 kg Methanol versetzt. Die Temperatur stieg innerhalb von 26 Minuten auf 36 °C. Nach insgesamt 13 Stunden wurde das gesamte Methanol (ca. 34,5 kg) samt HCl-Gehalt bei ca. 300 mbar vollständig abdestilliert innerhalb ca. 2 bis 3 Stunden. Danach wurde das Oligomerengemisch bei ca. 1 mbar in dem Siedeintervall zwischen 45 °C und 90 °C nahezu rückstandsfrei destilliert (Ausbeute ca. 32 kg). Der Produktsiedepunkt unter Normaldruck lag bei ca. 202 °C.

b) Anwendung zur Vernetzung von Polyethylen:

100 Gewichtsteile (T) Hochdruckpolyethylen wurden zusammen mit 1,4 T Oligomer-Produkt (aus Beispiel 6 a) und 0,14 T Dicumylperoxid bei 195 °C plastifiziert, wobei die Viskosität des Ansatzes merklich anstieg, und nach Einarbeitung von 0,05 T Dibutylzinndilaurat zu Prüfkörpern extrudiert, die 24 Stunden durch Wasserbehandlung bei 95 °C vernetzt wurden.

Vernetzungsgrad: Gelfraktion ca. 97 % (2 bis 3 % lösliche Bestandteile).

Dielektrische Eigenschaften	Prüfung	
	trocken bei Raumtemperatur	nach 14 h/90 °C Wasserlagerung
Spez. Widerstand (Ω cm)	$19,8 \times 10^{14}$	$8,59 \times 10^{14}$
Dielektr. Verlustfaktor ($\tan \delta$)	$8,5 \times 10^{-3}$	$11,2 \times 10^{-3}$
Dielektrizitätszahl	3,11	3,24

Im Gegensatz zu Beispiel 10 (Vergleichsbeispiel) wurde ein Oligomerengemisch erhalten, welches bei der Vernetzung von Hochdruckpolyethylen einsetzbar ist.

Beispiel 7

Vernetzung von Niederdruckpolyethylen mit Vinylmethoxysiloxan-Oligomeren (Vinyl- : Methoxy-Molgruppen-verhältnis 1 : 1,75)

100 Gewichtsteile (T) Niederdruckpolyethylen hoher Dichte wurden mit 1 T Oligomer-Produkt (aus Beispiel 6 a) und 0,1 T Ditetiärbutylperoxid bei 252 °C plastifiziert und nach Einarbeitung von 0,05 T Dibutylzinndilaurat zu Prüfkörpern extrudiert, die 24 Stunden durch Wasserbehandlung bei 95 °C vernetzt wurden.

Vernetzungsgrad: Gelfraktion ca. 100 % (kaum lösliche Bestandteile extrahierbar).

Bemerkungen: siehe Beispiel 4 b).

Beispiel 8

Cokondensat aus Vinyltriethoxysilan und Tetraethoxysilan mit einem Molverhältnis von Vinyl- : Ethoxy-Gruppen von ca. 1 : 2,8

Analog Beispiel 6 a) wurde ein Gemisch aus 38 kg Vinyltriethoxysilan und 16,4 kg Tetraethoxysilan mit einer 2 600 ppm Chlorwasserstoff enthaltenden Lösung von 3,24 kg Wasser in 38,2 kg Ethanol zu ca. 40 kg Oligomeren umgesetzt.

Dieses Beispiel zeigt den erfindungsgemäßen Einsatz von Tetraethoxysilan.

Beispiel 9

Cokondensat aus Vinyltrimethoxysilan, Isobutyltrimethoxysilan und Tetramethoxysilan mit einem Molverhältnis von Vinyl- : Methoxy-Gruppen von ca. 1 : 2,3

Analog Beispiel 1 wurde ein Gemisch von 29,6 kg Vinyltrimethoxysilan, 20,2 kg Isobutyltrimethoxysilan und 9,1 kg Tetramethoxysilan mit einer Lösung von 6,66 kg Wasser in 71 kg Methanol zu ca. 40,8 kg Oligomer umgesetzt.

Dieses Beispiel zeigt den erfindungsgemäßen Einsatz eines Isoalkyltrialkoxysilans.

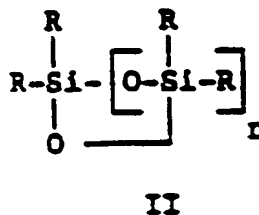
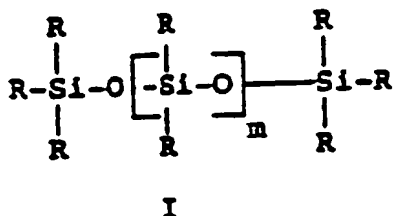
Beispiel 10 (Vergleichsbeispiel)

Analog Beispiel 6 wurden 44,4 g Vinyltrimethoxysilan bei 20 °C mit einer 1 100 ppm Chlorwasserstoff enthaltenden Lösung von 3,38 g Wasser in 22,5 g Methanol versetzt und 36 Stunden lang bei 40 °C gerührt. Die Destillation ergab ca. 30 g Methanol, ca. 21 g Vinyltrimethoxysilan und ca. 12 g festen polymeren Rückstand.

Bei diesem Vergleichsbeispiel blieb der Katalysator (HCl) im Reaktionsgemisch. Das Kondensatgemisch disproportionierte zu Monomerem und Hochpolymerem.

Patentansprüche

1. Gemische kettenförmiger und cyclischer Siloxane bzw. Siloxan-Oligomere der allgemeinen Formeln I und II,



in denen m eine ganze Zahl von 0 bis 8, n eine ganze Zahl von 2 bis 8 bedeutet, die Substituenten R aus Vinyl-Gruppen, Methoxy- und/oder Ethoxy-Gruppen und/oder gegebenenfalls Alkyl, Isoalkyl- oder Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 18 C-Atomen bestehen, wobei pro Silicium-Atom höchstens ein Vinyl-Substituent auftritt, das Molverhältnis von Vinyl- zu Alkoxy-Substituenten 1 : 1 bis 1 : 8 und das Molverhältnis von Vinyl- zu Alkyl-Substituenten 1 : 0 bis 1 : 8 beträgt.

2. Verfahren zur Herstellung der Gemische nach Anspruch 1 durch gezielte, sauer katalysierte Hydrolyse, dadurch gekennzeichnet, daß HCl als Katalysator, Vinyltrialkoxysilane, gegebenenfalls Alkytrialkoxysilane und/oder Tetraalkoxysilane, als Ausgangsprodukte eingesetzt werden und mit einer berechneten Menge Wasser in Lösung der 0,2- bis 8fachen Gewichtsmenge an Methanol oder Ethanol, bezogen auf die Silane, eine Kondensation bei 20 bis 80 °C unter Entfernung des Katalysators und des freien Alkohols durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die HCl-Konzentration im Wasser/Alkohol-Gemisch 3 bis 3 000 ppm beträgt.
4. Verwendung der Gemische nach Anspruch 1 als Vernetzungsmittel für thermoplastische Polyolefine durch Propfpolymerisation und hydrolytische Auskondensation in an sich bekannter Weise.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 10 7861

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	GB-A-1 057 980 (STAUFFER CHEMICAL COMPANY) * Ansprüche 1,2,4,5,7-9 * * Seite 2, Zeilen 6, 7, 25 - 39, 72 - 101 * ---	1-3	C08G77/04 C08G77/20 C08F255/02 C08L43/04 C08K5/54
X	US-A-2 480 822 (J. F. HYDE) * Spalte 3, Zeile 40 - Zeile 73 * * Spalte 4, Zeile 36 - Zeile 41 * * Spalte 5, Zeile 44 - Zeile 50 * ---	1,2	
A	EP-A-0 389 138 (DOW CORNING LIMITED) * Ansprüche 1,3,4,6,7 * * Beispiele 4,5 * * Spalte 3, Zeile 17 - Zeile 21 * * Spalte 4, Zeile 41 - Zeile 57 * ---	1-3	
A	EP-A-0 394 798 (DEGUSSA AG) * Ansprüche 1,7-12; Beispiel 5 * ---	1-3	
A	EP-A-0 212 630 (UNION CARBIDE CORPORATION) * Ansprüche 1,4-6 * ---	4	
P,X	WORLD PATENTS INDEX LATEST Section Ch, Week 9213, 27. Mai 1992 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A, AN 92-102366 & JP-A-4 046 932 (NIPPON PAINT KK) 17. Februar 1992 * Zusammenfassung * -----	1-3	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) C08G C08K C08L C08F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchierert DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 09 SEPTEMBER 1992	Prüfer KANETAKIS I.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 503 (12.01.92) (P000)

THIS PAGE BLANK (USPTO)